



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

10 DE 101 19 302 A 1

51 Int. Cl.⁷:
C 03 C 21/00
C 03 C 23/00

21 Aktenzeichen: 101 19 302.5
22 Anmeldetag: 19. 4. 2001
43 Offenlegungstag: 31. 10. 2002

DE 101 19 302 A 1

71 Anmelder:
BoRa Glas GmbH c/o Fachbereich Physik MLU Halle
- Wittenberg, 06108 Halle, DE

74 Vertreter:
M. Köhler und Kollegen, 04229 Leipzig

72 Erfinder:
Borek, Reinhard, Dipl.-Phys., 06110 Halle, DE; Berg,
Klaus-Jürgen, Dr., 06130 Halle, DE; Rainer, Thomas,
Dipl.-Phys., 38855 Wernigerode, DE

58 Entgegenhaltungen:
DD 2 15 776 A1
T. Rainer, K.-J. Berg, G. Berg., "Farbige Innenbeschriftung von Floatglas durch CO₂-Laserbestrahlung", Kurzreferate (Vorträge) der 73. Glastechnischen Tagung Halle (Saale), Deutsche Glastechnische Gesellschaft (DGG), S. 127-130;
T. Rainer. "Wird Fensterglas zum High-Tech-Material? Kleine Teilchen, große Wirkung", Glaswelt 6/2000, S. 46-51;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zum laserstrahlgestützten Eintrag von Metallionen in Glas zur Erzeugung von farblosen und farbigen Pixeln

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum lasergestützten Eintrag von Metallionen durch Ionenaustausch und Diffusion und zum farbigen Innenbeschriften von Glas. Mit Hilfe dieses Verfahrens lassen sich in Glas sowohl farblose Pixel mit gegenüber der Umgebung veränderter Brechzahl als auch farbige Pixel, beispielsweise in Silbergelb beziehungsweise Kupferrubin, erzeugen. Die zur Erzeugung der die Glasfärbung hervorrufenden Metallpartikel notwendigen Prozesse Ionenaustausch und Diffusion von Metallionen in das Glas, deren Reduktion zu Atomen und die Aggregation der Atome zu Metallpartikeln finden lokal begrenzt durch lokal begrenzte Erwärmung statt. Dazu wird beispielsweise das farblos zu strukturierende Glas mit einer Folie beklebt, die flächig Diffusionsfarbe bedruckt ist und die beklebte Glasoberfläche mit fokussierter Laserstrahlung lokal erwärmt. In den erwärmten Bereichen entstehen Metallpartikel und damit farbige Pixel im Glas, ohne dass Schädigungen und Aufschmelzungen des Glases auftreten. Die Laserbestrahlung kann auch so gesteuert werden, dass lokal begrenzt nur der Ionenaustausch und die Diffusion der eingetauschten Ionen in das Glas stattfindet und farblose Pixel entstehen. Die Pixel können zu beliebigen Strukturen zusammengesetzt werden. Das Verfahren kann zur Markierung, Beschriftung und Dekoration von Glas, aber auch zur Herstellung optischer Elemente, zum Beispiel GRIN-Linsen, verwendet werden.

DE 101 19 302 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum lasergestützten Eintrag von Metallionen in Glas durch Ionenaustausch und Diffusion und zum Färben von Glas.

[0002] Mit Hilfe dieses Verfahrens lassen sich in Glas sowohl farblose Pixel mit gegenüber der Umgebung veränderter Brechzahl als auch farbige Pixel, beispielsweise in Silbergelb beziehungsweise Kupfer Rubin, erzeugen.

[0003] Bisher wird Glas für Kennzeichnungs- oder Werbezwecke meistens äußerlich beschriftet. Bekannterweise geschieht dies durch Beschriftung auf die Oberfläche des Glases beziehungsweise durch Bearbeitung der Glasoberfläche.

[0004] Üblicherweise werden dabei Kunststofffolien, welche vorgeschritten wurden, auf die Glasoberfläche aufgeklebt; eine weitere Methode zum äußerlichen Aufbringen von Beschriftungen auf Glasoberflächen wird durch Siebdruck realisiert.

[0005] Die aufgeklebten Folien wie auch der aufgebrachte Siebdruck unterliegen allen Witterungseinflüssen sowie mechanischen Einflüssen von außen.

[0006] Die bekannten Verfahren zur Beschriftung von Glasoberflächen durch Bearbeitung der Glasoberfläche beschreiben Verfahren wie Ätzung beziehungsweise Gravur der Glasoberflächen.

[0007] Nachteilig bei diesen Verfahren ist die Beschädigung der Glasoberflächen.

[0008] Es wird deshalb seit geraumer Zeit an lasergestützten Verfahren zur Innenbeschriftung von Glas gearbeitet (siehe 1/ und 2/).

[0009] Mit diesen bekannten Innenbeschriftungsverfahren lassen sich in Glas farbige Markierungen, z. B. in Silbergelb bzw. Kupfer Rubin, erzeugen.

[0010] Ein solches Verfahren wurde beispielsweise beschrieben in der DD 215 776, "Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder auf Glas". Gemäß diesem Verfahren wird die mit einer Diffusionsfarbe bestrichene Glasoberfläche mittels infraroter Laserstrahlung lokal aufgeschmolzen und dabei die Diffusionsfarbe konvektiv in die aufgeschmolzenen Glasbereiche eingemischt. So lange das Glas genügend warm ist, diffundieren Farbstoffe aus der eingemischten Diffusionsfarbe in das umgebende Glas "... so dass sie eine für normalsichtige Augen gleichmäßige und dauerhafte Farbspur ..." hinterlassen.

[0011] Nachteilig sind dabei die nach dem lokalen Aufschmelzen stets in Glas verbleibenden Spannungen im Bereich der Farbspuren und insbesondere die auch mit dem oberflächlichen Aufschmelzen stets verbundene Aufwölbung der Glasoberfläche im Bereich der Laserspuren, welche den Einsatzzweck des Glases entscheidend einschränken.

[0012] Gemäß weiterer bekannter Verfahren werden immer zwei Verfahrensschritte nacheinander ausgeführt. (siehe 1/ und 2/).

[0013] In einem ersten Verfahrensschritt werden durch Ionenaustausch zwischen einer Salzsäuremelze und der Glasoberfläche Ag^+ - bzw. Cu^+ -Ionen in das Glas eingebracht.

[0014] Der Ionenaustausch allein bewirkt dabei noch keine Färbung des Glases.

[0015] Im zweiten Schritt dieses Verfahrens erfolgt eine Erwärmung des Glases oder bestimmter Teilflächen davon durch Absorption der auf die Glasoberfläche fokussierten Laserstrahlung und somit eine Reduktion der Ag^+ - bzw. Cu^+ -Ionen zu Atomen durch glaseigene Reduktionsmittel und Aggregation zu Metallpartikeln, welche die Glasfärbung verursachen.

[0016] Aufgrund der für das Materialbearbeitungswerkzeug Laser typischen vorteilhaften Eigenschaften wie viel-

seitiger Einsetzbarkeit und Schnelligkeit ist der zweite Prozessschritt gemäß dem Stand der Technik darstellenden Lösungen mit geringem Aufwand durchzuführen und sehr gut in Produktionsprozesse zu integrieren.

[0017] Dagegen ist der erste Verfahrensschritt des Ionenaustausches aufgrund der komplizierten Technologie und der im Vergleich zum zweiten Prozessschritt wesentlich längeren Prozesszeiten wesentlich aufwändiger zu realisieren.

[0018] Dieser zweite Verfahrensschritt kann zudem nur schwer in Produktionsprozesse integriert werden.

[0019] Der technologische Aufwand bei großtechnischen Ionenaustauschanlagen ist sehr hoch, da hinsichtlich der Homogenität der Salzsäuremelze und des Temperaturfeldes hohe Qualitätsanforderungen bestehen.

[0020] Außerdem ist es mit dieser Art des Ionenaustausches nicht möglich, die erforderlichen Metallionen nur in die Teilbereiche einzuführen, die gefärbt werden sollen. Da diese Teilbereiche in typischen Anwendungsfällen klein gegenüber der Gesamtfläche der Gläser sind, stellt diese Einschränkung oft einen erheblichen wirtschaftlichen Nachteil dar.

[0021] Ein weiteres Verfahren der Erzeugung von Markierungen, Beschriftungen und Dekorationen unmittelbar unter der Glasoberfläche mittels Diffusionsfarben ist die Verwendung von Folien, die in Form von Schriften, Symbolen oder Bildern mit Diffusionsfarbe bedruckt sind, und wie Abziehbilder auf das zu beschriftende Glas geklebt werden.

[0022] Die so bedruckten Folien werden deshalb auch als Abziehbilder bezeichnet.

[0023] In der technischen Information 3/ werden Diffusionsfarben und Abziehbilder beschrieben: "Diffusionsfarben - auch Gelb- oder Silberätzen genannt - sind silberhaltige Präparate, die dem dekorierten Glas eine gelbe bis dunkelbraune transparente Färbung verleihen. Diffusionsfarben können mittels Abziehbild auf den zu dekorierenden Gegenstand übertragen werden." Ein weiteres Produktbeispiel sind die TRANSCOLOR Abziehbilder der H. Albert OHG 4/.

[0024] Nach dem Aufkleben der Folien werden die Gläser auf Temperaturen bis zur Transformationstemperatur T_g des Glases erwärmt, um die Diffusion der Metallionen in das Glas, deren anschließende Reduktion zu Atomen und schließlich die Aggregation der Atome zu färbenden Metallpartikeln und damit die Bildung der Markierungen bzw. Dekorationen im Glas zu bewirken.

[0025] Zur Erzeugung kräftiger Farben muss der Temperprozess über mehrere Stunden geführt werden.

[0026] Sehr nachteilig ist bei diesem Temperprozess neben den langen Prozesszeiten, dass das gesamte Glas auf Temperaturen erhitzt wird, bei dem es so weich werden kann, dass es seine Form verliert.

[0027] Um dies zu verhindern, wird der Temperprozess oft in mehrere kürzere aufeinanderfolgende Temperschritte mit dazwischen liegender Abkühlung des Glases unterteilt.

[0028] Bedingt durch Diffusionsprozesse während der Temperung und technologischer Grenzen des Druckprozesses können mit diesem Beschriftungsverfahren nur geringere Auflösungen der Beschriftungen bzw. Dekorationen im Vergleich zu dem mit der lasergestützten Innenbeschriftung erzielbaren Auflösungen erreicht werden.

[0029] Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren unter Verwendung von aufzuklebenden Folien besteht darin, dass die Form und Größe der Folie das zu erzeugende Bild vorgibt und es auch nicht möglich ist, unterschiedliche Farbintensitäten zu erzeugen.

[0030] Das Verfahren der lasergestützten farbigen Innenbeschriftung und das Verfahren der Temperung von mit Abziehbildern beklebten Gläsern unterscheiden sich in den grundlegenden Verfahrensschritten Ionenaustausch, Reduk-

tion der Metallionen und Bildung der Metallpartikel, einschließlich der notwendigen Erwärmung des Glases in der Lokalität. Bei ersterem Verfahren findet in einem ersten globalen Erwärmungsschritt auf Temperaturen weit unterhalb der Transformationstemperatur T_g des Glases ein sogenannter Tieftemperatur-Ionenaustausch global statt, in einem zweiten lokal begrenzten Erwärmungsschritt finden ebenfalls lokal begrenzt Reduktion der Metallionen und Bildung der Metallpartikel statt.

[0031] Bei dem Verfahren der Temperung von mit Abziehbildern beklebten Gläsern findet innerhalb eines globalen Erwärmungsschrittes auf Temperaturen bis zur Transformationstemperatur T_g des Glases Ionenaustausch, Reduktion der Metallionen und Bildung der Metallpartikel in Abhängigkeit von Form und Größe der aufgeklebten Folie lokal begrenzt statt.

[0032] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum lasergestützten Eintrag von Metallionen und zum farbigen Innenbeschriften von Glas zu entwickeln, welches die Nachteile des Standes der Technik behebt.

[0033] Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gemäß der Patentansprüche 1 bis 14 gelöst, indem in einem einzigen lokalen Erwärmungsschritt Ionenaustausch und Diffusion beziehungsweise Ionenaustausch und Diffusion, Reduktion der Metallionen und Bildung der Metallpartikel lokal begrenzt im Fokus eines Laserstrahls innerhalb technologisch relevanter, kurzer Zeiten stattfinden, wodurch ein farbloser beziehungsweise farbiger Pixel erzeugt wird.

[0034] Dies kann vorteilhafterweise durch die Verwendung von Folien, die flächig mit Diffusionsfarbe bedruckt sind, und wie Abziehbilder auf das zu beschriftende Glas geklebt werden dadurch realisiert werden, dass durch lokal begrenzte Erwärmung der Oberfläche eines mit einem Abziehbild beklebten Glases mittels fokussierter Laserstrahlung Pixel in sehr kurzen Zeiten und ohne Schädigungen und Aufschmelzungen des Glases zu erzeugen sind.

[0035] Eine besondere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die lokale Erwärmung des Glases durch mittels auf die Glasoberfläche fokussierter Laserstrahlung so geführt wird, dass nur Ionenaustausch und Diffusion ohne anschließende Reduktion der Metallionen und deren Aggregation zu Metallpartikeln erfolgt.

[0036] Dies ermöglicht die Herstellung von Gläsern mit farblosen Pixeln, die einen gegenüber der Umgebung erhöhten Gehalt an zum Beispiel Ag^+ bzw. Cu^+ -Ionen enthalten. Die eingebrachten Metallionen verleihen dem Pixel eine erhöhte Brechzahl. Diese Brechzahländerung kann nur mit Hilfe optischer Hilfsmittel, zum Beispiel eines Phasenkontrastmikroskops, sichtbar gemacht werden. Diese Möglichkeit zur unsichtbaren Beschriftung beziehungsweise Markierung von Glas ist nur unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verfahrens zu realisieren.

[0037] Darüber hinaus ist es durch Änderung des Intensitätsprofils des Laserstrahles möglich, Einfluss auf den radialen Konzentrationsverlauf der eingetauchten Metallionen und damit den radialen Brechzahlverlauf im bestrahlten Glasbereich zu nehmen. Ein ganz spezieller radialer Brechzahlverlauf muss beispielsweise vorliegen, wenn ein Glasbereich als Gradientenindex-Linse, eine sogenannte Grin-Linse, wirken soll.

[0038] Dass Ionenaustausch, Reduktion der Metallionen und deren Aggregation zu Metallpartikeln in ungewöhnlich kurzen Zeiten in den lokal erwärmten Bereichen stattfinden, ist umso bemerkenswerter, wenn man die langen Prozesszeiten bei den bekannten üblichen Anwendung der Abziehbilder betrachtet.

[0039] Das erfindungsgemäße Beschriftungsverfahren vermeidet zudem die nachteilige globale Erwärmung des

Glases. Durch die Vermeidung jeglicher globaler Erwärmungsprozesse wird mit dem neuen Verfahren eine erhebliche Energieeinsparung gegenüber den beiden anderen Beschriftungsverfahren erzielt.

[0040] Das neue Verfahren zeichnet sich durch einfache technologische Realisierbarkeit und sehr gute Integrierbarkeit in Produktionsprozesse aus. Seine hohe Flexibilität ist dadurch gekennzeichnet, dass bedingt durch die Computerteuerung des Laserstrahls beliebige, sich oft ändernde, elektronische Schrift- und Bildvorlagen reproduziert werden können.

[0041] Die Oberfläche des mit einer farbigen Innenbeschriftung zu versehenen Glases kann alternativ ohne Verwendung von Abziehbildern mit üblichen Verfahren wie Streichen oder Spritzen mit Beizpasten beziehungsweise Diffusionsfarben beauftragt werden.

[0042] Eine weitere Variante des Beschriftungsverfahrens besteht darin, dass mehrere aufeinanderfolgende Beschriftungen erfolgen, bei denen die Glasoberfläche mit Abziehbildern beklebt sind, die flächig mit verschiedenen Metallionen enthaltenden Beizpasten bzw. Diffusionsfarben bedruckt sind. So lassen sich mehrfarbige Beschriftungen bzw. Dekorationen erzeugen.

[0043] Das neue Beschriftungsverfahren lässt sich vorteilhaft mit CO_2 -Laserstrahlung realisieren. Bei Verwendung der aufgeführten CO_2 -Laserstrahlung können die Pixel einen minimalen Durchmesser um $100\ \mu m$ und eine Tiefenausdehnung von weniger als $1\ \mu m$ unmittelbar unter der Glasoberfläche haben. Elektronische Schrift- und Bildvorlagen können mit hohen Auflösungen im Glas reproduziert werden. Da sich die Pixel im Glas befinden, sind auf diese Weise hergestellte Beschriftungen beziehungsweise Markierungen absolut kratzfest, chemisch so beständig wie das Glas selbst und temperaturbeständig bis dicht unterhalb der Transformationstemperatur T_g des Glases. Die Beschriftung beziehungsweise Markierungen sind zudem beständig gegenüber UV-Strahlung.

[0044] Vorteilhafterweise treten bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens keine Schädigungen oder Aufschmelzungen des Glases auf.

[0045] Nachfolgend soll die erfindungsgemäße Lösung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

[0046] Handelsübliches Floatglas wird mit einer nicht die Form und/oder Größe der Abbildung bestimmenden Folie beklebt, die flächig mit der Diffusionsfarbe TRANSCOLOR RUBIN AMBER 2000 bedruckt ist. Diese Diffusionsfarbe bewirkt eine von Silberpartikeln verursachte Färbung.

[0047] Die so mit der Folie beklebte Glasoberfläche wird mit einem fokussierten CO_2 -Laserstrahl punktwise erhitzt.

[0048] Die laserstrahlinduzierte Erwärmung erfolgt dabei nach Vorgabe eines Motivs, das als schwarzweiße Bitmap-Datei in einer Auflösung von 600 dpi vorliegt.

[0049] Die Erzeugung des Motivs in der Glasoberfläche erfolgt linienweise durch computergesteuerte Führung des Laserstrahls mittels eines handelsüblichen Laserscanners über die Glasoberfläche, indem jeweils an den schwarz gekennzeichneten Punkten des Motivs eine lokale Erwärmung der Glasoberfläche stattfindet.

[0050] Zum Eintrag von Metallionen wird dabei die lasergestützte lokale Erwärmung dieser Punkte so durchgeführt, dass nur die Diffusion von Silberionen in das Glas induziert wird und dort im Glas farblose Pixel erzeugt werden.

[0051] Nach der Laserbestrahlung werden die Folienrückstände von der Glasoberfläche entfernt. Als Ergebnis der Behandlung enthält nun das Glas in seiner Oberfläche das Motiv in einer Auflösung von 600 dpi, welches nur mit optischen Hilfsmitteln sichtbar ist.

[0052] Erfolgreich konnten unsichtbare Markierungen er-

zeugt werden mit Laserleistungen kleiner als 10 Watt.

[0053] Um eine farbige Innenbeschriftung zu realisieren, wird die lokale Erwärmung der schwarz gekennzeichneten Punkte des Motivs auf der Folie so durchgeführt, dass die Bildung von Silberpartikeln im Glas induziert und das Glas an diesen Stellen braun gefärbt wird.

[0054] Als Ergebnis der Behandlung enthält nun das Glas in seiner Oberfläche das Motiv in einer Auflösung von 600 dpi. Erfolgreich konnten Färbungen erzeugt werden mit Laserleistungen kleiner als 20 Watt.

/1/ T. Rainer, K.-J. Berg, G. Berg. "Farbige Innenbeschriftung von Floatglas durch CO₂-Laserbestrahlung Kurzreferate (Vorträge) der 73. Glastechnischen Tagung Halle (Saale), Deutsche Glastechnische Gesellschaft (DGG), S. 127-130

/2/ T. Rainer. "Wird Fensterglas zum High-Tech-Material? Kleine Teilchen, große Wirkung", Glaswelt 6/2000, S. 46-51

/3/ Technische Info - Nr. 3.22/Rev. 2/11.03.1998, Heraeus, www.heraeus.de

/4/ z. B. TRANSCOLOR Abziehbilder der Firma H. Alberth OHG, Transfertechnik, Elpersheim

Patentansprüche

1. Verfahren zum lasergestützten Eintrag von Metallionen in Glas durch Ionenaustausch und Diffusion und zum farbigen Innenbeschriften von Glas, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Erzeugung der die Färbung hervorruhenden Metallpartikel notwendigen Prozesse Ionenaustausch und Diffusion von geeigneten Metallionen in das Glas, Reduktion der eindiffundierten Ionen zu Atomen und Aggregation der Atome zu Metallpartikeln lokal begrenzt in einem mittels auf die mit einem geeigneten metallionenhaltigen Material kontaktierte Glasoberfläche fokussierter Laserstrahlung auf genügend hohe Temperaturen erhitzten kleinen Bereich des Glases stattfinden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die lokale Erwärmung des Glases durch mittels auf die Glasoberfläche fokussierter Laserstrahlung so geführt wird, dass nur Ionenaustausch und Diffusion ohne anschließende Reduktion der Metallionen und deren Aggregation zu Metallpartikeln in sehr kurzen Zeiten und ohne Schädigungen und Aufschmelzungen des Glases erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zum Eintrag von Metallionen die lasergestützte lokale Erwärmung dieser Punkte so durchgeführt wird, dass nur die Diffusion von Metallionen in das Glas induziert wird und im Glas farblose Pixel mit gegenüber der Umgebung veränderter Brechungszahl erzeugt werden.
4. Verfahren zum lasergestützten Eintrag von Metallionen in Glas durch Diffusion und Ionenaustausch und zum farbigen Innenbeschriften von Glas, dadurch gekennzeichnet, dass durch lokal begrenzte Erwärmung einer mit einem geeigneten metallionenhaltigen Material kontaktierten Glasoberfläche mittels fokussierter Laserstrahlung eine farbige Innenbeschriftung des Glases in sehr kurzen Zeiten und ohne Schädigungen und Aufschmelzungen des Glases erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mit einem geeigneten metallionenhaltigen Material kontaktierte Glasoberfläche mit einem fokussierten Laserstrahl punktweise erhitzt wird und dabei die laserstrahlinduzierte Erwärmung nach Vorgabe ei-

nes Motivs erfolgt, welches als Datei in einer definierten Auflösung als Steuerdatei für die Lasersteuerung vorliegt und dabei die Erzeugung des Motivs in der Glasoberfläche durch computergesteuerte Führung des Laserstrahls gemäß der vorgegebenen Steuerdatei über die Glasoberfläche stattfindet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass bedingt durch die Computersteuerung des Laserstrahls beliebige, sich oft ändernde, elektronische Schrift- und Bildvorlagen zu reproduzieren sind.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass, um eine farbige Innenbeschriftung zu realisieren, die lokale Erwärmung des Glases so durchgeführt wird, dass die Diffusion von geeigneten Metallionen in das Glas, die Reduktion der eindiffundierten Ionen zu Atomen und die Aggregation der Atome zu Metallpartikeln mit nur einer Laserbestrahlung erfolgt und das Glas an diesen Stellen gefärbt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass, um eine farbige Innenbeschriftung zu realisieren, die lokale Erwärmung des Glases so durchgeführt wird, daß die Diffusion von geeigneten Metallionen in das Glas, die Reduktion der eindiffundierten Ionen zu Atomen und die Aggregation der Atome zu Metallpartikeln mit mehreren Laserbestrahlungen erfolgt und das Glas an diesen Stellen gefärbt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Intensität der Färbung durch die Bestrahlungsintensität gesteuert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das geeignete Metallionen enthaltende Material mit Diffusionsfarbe beschichtete Folie ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das geeignete Metallionen enthaltende Material mittels üblicher Verfahren wie Streichen oder Spritzen auf die Glasoberfläche aufgebracht wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung mehrfarbiger Beschriftungen beziehungsweise Dekorationen mehrere aufeinanderfolgende Beschriftungen erfolgen, bei denen die Glasoberfläche mit Folien beklebt ist, die flächig mit verschiedenen Metallionen enthaltenden Material bedruckt ist.

13. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass unmittelbar unter der Oberfläche des Glases Pixel erzeugt werden, die durch einen lokal unterschiedlichen Gehalt an eindiffundierten Ionen im Glas gekennzeichnet sind.

14. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass durch Änderung des Intensitätsprofils der Laserstrahlung Einfluss auf den radialen Konzentrationsverlauf der eingetauschten Ionen im bestrahlten Glasbereich genommen wird.